

**(54) TREATMENT OF HYDROGEN STORAGE ALLOY FOR ALKALINE SECOND BATTERY**

(11) 3-152868 (A) (43) 28.6.1991 (19) JP  
(21) Appl. No. 64-291976 (22) 9.11.1989  
(71) SANYO ELECTRIC CO LTD (72) SEIJI KAMEOKA(3)  
(51) Int. Cl. H01M4/26

**PURPOSE:** To improve the initial activation of an alloy and the electric conductivity thereof without causing any drop in productivity by treating a pulverized hydrogen storage alloy in an acid water solution, and further treating the alloy in an alkaline water solution after the treatment in the acid water solution.

**CONSTITUTION:** A pulverized hydrogen alloy is treated in an acid water solution, and thereafter further treated in an alkaline water solution. As a result, a dense oxide film formed on the surface of the alloy at the time of pulverization, is well removed due to the chemical properties thereof. Also, the surface of the alloy is covered with a porous film mainly composed of a hydroxide. Even when the alloy is exposed to the atmosphere, therefore, the surface of the alloy is free from the generation of a dense oxide film. Also, as the porous film resembles very much a film generated within the battery, the film can also be applied to a negative electrode without impairing the electrochemical activity of the battery.

**(54) MANUFACTURE OF ZINC ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY**

(11) 3-152869 (A) (43) 28.6.1991 (19) JP  
(21) Appl. No. 64-292006 (22) 9.11.1989  
(71) SANYO ELECTRIC CO LTD (72) YOSHIKI FUJIWARA(1)  
(51) Int. Cl. H01M4/26, H01M4/42

**PURPOSE:** To improve the cycle characteristics of a battery by causing the reaction of a zinc metal with a thallium compound in the presence of water, kneading the obtained product with a bonding agent and then applying the product to a collector.

**CONSTITUTION:** Zinc metal and a thallium compound are made to react in the presence of water, kneaded with a bonding agent and then applied to a collector. As a result, a chemically stable compound is obtained, and the secular change of the kneaded material containing thallium as an additive and an active material is restrained during the manufacture of zinc. According to the aforesaid construction, the secular change of a boundary between the collector and an active material layer, and a boundary between active materials via the opening of the collector is eliminated, thereby restraining the separation of the active material in the zinc electrode during the assembly of the battery.

**(54) MANUFACTURE OF ZINC ALLOY POWDER FOR ALKALINE CELL**

(11) 3-152870 (A) (43) 28.6.1991 (19) JP  
(21) Appl. No. 64-288765 (22) 8.11.1989  
(71) MITSUI MINING & SMELTING CO LTD (72) KAZUHIKO NAKADE(3)  
(51) Int. Cl. H01M4/42

**PURPOSE:** To restrain the generation of hydrogen gas while reducing the content ratio of mercury and even in mercury anhydride by melting zinc of high purity, adding an alloy element thereto and filtrating the molten zinc alloy so obtained with a heat resisting filter.

**CONSTITUTION:** Zinc of 99.997% or more purity is melted and an alloy element is added thereto. The molten zinc alloy so obtained is filtrated through a heat resisting filter. In this case, there is available a ceramic filter, a porous sintered metal, a metal mesh filter or the like as the aforesaid heat resisting filter, but the ceramic filter is preferable. The mesh size of the heat resisting filter is approximately several  $\mu\text{m}$ . The molten zinc alloy filtrated through the heat resisting filter is atomized and pulverized with the compressed air, and further sieved for grading.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-152868

⑮ Int. Cl.

H 01 M 4/26

識別記号

F

庁内整理番号

8222-5H

⑬ 公開 平成3年(1991)6月28日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 アルカリ二次電池用水素吸蔵合金の処理方法

⑯ 特 願 平1-291976

⑰ 出 願 平1(1989)11月9日

⑱ 発 明 者	亀 岡	誠 司	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	古 川	修 弘	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	野 上	光 造	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	田 所	幹 朗	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 出 願 人	三洋電機株式会社		大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 中島 司朗			

明 細 書

## 1. 発明の名称

アルカリ二次電池用水素吸蔵合金の処理方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 水素吸蔵合金を作成した後、これを粉砕する第1ステップと、

上記粉砕された水素吸蔵合金を酸性水溶液で処理する第2ステップと、

上記酸処理終了後の水素吸蔵合金をアルカリ水溶液で処理する第3ステップと、

を有することを特徴とするアルカリ二次電池用水素吸蔵合金の処理方法。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、アルカリ二次電池の負極に用いられる水素吸蔵合金の処理方法に関する。

従来の技術

近年、負極にカドミウムを用いるニッケル-カドミウム二次電池に変わる新しいアルカリ二次電池として、負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル

水素電池の研究開発が盛んに行われている。このニッケル-水素電池は負極に水素吸蔵合金の組成種類を選択することにより、長寿命且つ高エネルギー密度化が可能である。

ところが、上記水素吸蔵合金は、合金の粉砕工程や電極の作製工程において表面酸化を受け易く、特に上記粉砕時には表面に緻密な酸化皮膜が生成される。そして、このような緻密な酸化皮膜が形成された水素吸蔵合金粉体を電極として用いると、合金の初期活性化が障害されたり、電極の電気伝導性が低下して、急速充放電時の充放電効率が低下する等の課題を生じることになる。

そこで、合金の粉砕工程や電極の作製工程における酸化を抑制すべく、以下に示すような方法が提案されている。

① 上記両工程を不活性雰囲気下で行う方法。

② 特開昭61-285658号公報に示すように、粉砕後の水素吸蔵合金をアルカリ水溶液で処理して、合金表面の溶解し易い金属を予め除去しておく方法。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、上記①の方法では工程が煩雑化して生産性が低下するため、電池の製造コストが高騰する。

また、上記②の方法では、酸化物の化学的性質より緻密な酸化皮膜を十分に除去することができず、合金の初期活性化や電極の電気伝導性を十分に向上させることができないという課題を有していた。

本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、生産性を低下させることなく合金の初期活性化や電極の電気伝導性の向上を十分に図ることができるアルカリ二次電池用水素吸蔵合金の処理方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明は上記目的を達成するために、水素吸蔵合金を作成した後、これを粉砕する第1ステップと、上記粉砕された水素吸蔵合金を酸性水溶液で処理する第2ステップと、上記酸処理終了後の水素吸蔵合金をアルカリ水溶液で処理する第3ステ

ップとを有することを特徴とする。

作 用

上記第2ステップに示すように、粉砕された水素吸蔵合金を酸性水溶液で処理すれば、第1ステップの合金粉砕時に合金表面に生成した緻密な酸化皮膜はその化学的性質により、十分に除去されることになる。

また、第3ステップに示すように、酸処理終了後の水素吸蔵合金をアルカリ水溶液で処理すれば、合金表面は水酸化物を主体とするポーラスな皮膜で覆われる。これにより、その後合金が空気に曝されても、合金表面に緻密な酸化皮膜が生成されることはない。尚、上記ポーラスな皮膜は、電池内で生成する膜と酷似しているため、負極に用いても電池の電気化学的な活性度が損なわれることはない。

第1実施例

## 〔実施例Ⅰ〕

まず、市販のミッシュメタルMm(La, Ce, Nd, Pr等希土類元素の混合物)、Ni、Co

3

及びMnを用い、元素比でMm: Ni: Co: Mnが1: 3: 1.25: 0.75となるように秤量して混合した。次に、この混合物をアルゴン不活性雰囲気アーク炉にて溶解し、MmNi<sub>3</sub>Co<sub>1.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>と表される合金を作成した。次いで、この合金を機械的に30μm以下の粒度に粉砕した後、この合金粉体をpH=3の塩酸水溶液中で攪拌しながら約8時間処理する。この後、上澄み液を除去した後、過剰量のpH=15のKOH水溶液で処理する。しかる後、上記処理後の合金粉体を純水で洗浄、乾燥する。

しかる後、上記処理が施された合金粉体に結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を添加した後、これらを混練してペーストを作成した。次に、このペーストを集電体の両面に圧着して水素吸蔵合金負極(以下、水素極と略す)を作製した後、この水素極と公知の焼結式ニッケル正極(容量: 0.6Ahr)とを不織布から成るセパレータを介して巻取って電極体を作製した。次いで、この電極体を電池缶内に挿入した

5

4

後、電池缶内に電解液(30wt%のKOH溶液)を注入する。最後に、電池缶の封口を行なって密閉型ニッケル-水素電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(A<sub>1</sub>)電池と称する。

## (実施例Ⅱ、Ⅲ)

下記第1表に示すように、酸性溶液としてリン酸及びフッ酸を用いる他は、上記実施例Ⅰと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下それぞれ(A<sub>2</sub>)電池、(A<sub>3</sub>)電池と称する。

## (比較例Ⅰ)

下記第1表に示すように、水素吸蔵合金の粉砕後に酸及びアルカリ処理を施さない他は、上記実施例Ⅰと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(X<sub>1</sub>)電池と称する。

## (比較例Ⅱ、Ⅲ)

下記第1表に示すように、水素吸蔵合金の粉砕後にアルカリ処理を施さない他は、上記実施例Ⅰ

6

と同様にして電池を作製した。尚、比較例Ⅱにおいては酸のpHは実施例Ⅰと同様3に設定しているが、比較例Ⅱにおいては、酸のpHを1に設定している。

このようにして作製した電池を、以下それぞれ(X<sub>1</sub>)電池、(X<sub>2</sub>)電池と称する。

(比較例Ⅳ～Ⅵ)

下記第1表に示すように、水素吸蔵合金の粉碎後にアルカリ処理を施さない他は、上記実施例Ⅱと同様にして電池を作製した。尚、比較例Ⅴにおいては酸のpHは実施例Ⅱと同様3に設定しているが、比較例Ⅳ及び比較例Ⅵにおいては、酸のpHをそれぞれ1及び6に設定している。

このようにして作製した電池を、以下それぞれ(X<sub>4</sub>)電池、(X<sub>5</sub>)電池、(X<sub>6</sub>)電池と称する。

(比較例Ⅶ～Ⅸ)

下記第1表に示すように、水素吸蔵合金の粉碎後にアルカリ処理を施さない他は、上記実施例Ⅱと同様にして電池を作製した。尚、比較例Ⅶにお

いては酸のpHは実施例Ⅱと同様3に設定しているが、比較例Ⅶ及び比較例Ⅸにおいては、酸のpHをそれぞれ1及び6に設定している。

このようにして作製した電池を、以下それぞれ(X<sub>7</sub>)電池、(X<sub>8</sub>)電池、(X<sub>9</sub>)電池と称する。

(以下、余白)

7

第 1 表

	電池	酸の種類	酸のpH	アルカリ処理の有無	電池質量減少量(g)
実施例Ⅰ	A <sub>1</sub>	塩酸	3	有	0.03
実施例Ⅱ	A <sub>2</sub>	リン酸	3	有	0.01
実施例Ⅲ	A <sub>3</sub>	フッ酸	3	有	0.02
比較例Ⅰ	X <sub>1</sub>	無	—	無	0.54
比較例Ⅱ	X <sub>2</sub>	塩酸	1	無	0.11
比較例Ⅲ	X <sub>3</sub>	塩酸	3	無	0.09
比較例Ⅳ	X <sub>4</sub>	リン酸	1	無	0.14
比較例Ⅴ	X <sub>5</sub>	リン酸	3	無	0.13
比較例Ⅵ	X <sub>6</sub>	リン酸	6	無	0.06
比較例Ⅶ	X <sub>7</sub>	フッ酸	1	無	0.08
比較例Ⅷ	X <sub>8</sub>	フッ酸	2	無	0.09
比較例Ⅸ	X <sub>9</sub>	フッ酸	3	無	0.08

(実験Ⅰ)

上記本発明の処理を施した水素吸蔵合金を用いた(A<sub>1</sub>)電池と酸及びアルカリ処理を施していない水素吸蔵合金を用いた(X<sub>1</sub>)電池とにおける、サイクル数と電池容量及び電池質量減少との

8

関係を調べたので、その結果を第1図に示す。尚、実験条件は、水素吸蔵合金の単位重量当たりの電流が250mAで充電量0.72Ahまで充電した後、電池電圧が1.0Vに達するまで放電するという条件で行った。

第1図から明らかなように、(X<sub>1</sub>)電池では1サイクル目の電池容量が小さいのに対して、(A<sub>1</sub>)電池では1サイクル目から電池容量が大きくなっていることが認められる。これにより、(A<sub>1</sub>)電池では当初より合金の活性化が速かに進行していることが同える。

加えて、充放電サイクルを繰り返した場合に、(X<sub>1</sub>)電池では電池容量の低下が著しく且つ電池質量も大幅に減少しているのに対して、(A<sub>1</sub>)電池では電池容量が余り低下せず且つ電池質量も若干減少しているに過ぎないことが認められる。これにより、(A<sub>1</sub>)電池では充放電時の負極の充放電効率が向上していることが同える。

(実験Ⅱ)

上記本発明の処理を施した水素吸蔵合金を用い

9

10

た(A<sub>1</sub>)電池～(A<sub>2</sub>)電池と、酸及びアルカリ処理を施していない水素吸蔵合金を用いた(X<sub>1</sub>)電池、アルカリ処理のみを施していない水素吸蔵合金を用いた(X<sub>2</sub>)電池～(X<sub>4</sub>)電池とにおける電池重量減少量を調べたので、その結果を上記第1表に併せて示す。尚、電池重量減少量の値は100サイクル目の値である。

第1表より明らかなように、(A<sub>1</sub>)電池～(A<sub>2</sub>)電池では電池重量減少量が0.01～0.03gであるのに対して、(X<sub>1</sub>)電池では0.54g、酸処理を施した(X<sub>2</sub>)電池～(X<sub>4</sub>)電池でも0.06～0.14gであることが認められる。このように、(A<sub>1</sub>)電池～(A<sub>2</sub>)電池では電池重量減少量が著しく減少するので、充放電効率が上昇することがわかる。

#### 第2実施例

##### 〔実施例I、II〕

下記第2表に示すように、酸性溶液として硝酸及び硫酸を用いる他は、前記第1実施例の実施例Iと同様にして電池を作製した。

11

べたので、その結果を上記第2表に併せて示す。尚、電池重量減少量の値は100サイクル目の値である。

第2表より明らかなように、(B<sub>1</sub>)電池、(B<sub>2</sub>)電池では電池重量減少量がそれぞれ0.32、0.36gであるのに対して、(Y<sub>1</sub>)電池、(Y<sub>2</sub>)電池では電池重量減少量がそれぞれ0.44、0.48gであることが認められる。

このように(B<sub>1</sub>)電池、(B<sub>2</sub>)電池では(Y<sub>1</sub>)電池、(Y<sub>2</sub>)電池より電池重量減少量が少ない。しかし、上記第1実施例に示す酸(塩酸等)で処理したものに比べると電池重量減少量が多くなる。これは、陰イオンはアルカリ処理にて殆ど除去されるが、若干電池系に不純物として混入する場合がある。この場合において、例えば酸に硝酸を用いると、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンによって電池内で自己放電が生じる。この結果、上記の如く(B<sub>1</sub>)電池、(B<sub>2</sub>)電池では電池重量減少量が若干多くなる。したがって、酸としては電池系に悪影響を与えないイオンから成る酸、即ち上記

13

このようにして作製した電池を、以下それぞれ(B<sub>1</sub>)電池、(B<sub>2</sub>)電池と称する。

##### 〔比較例I、II〕

下記第2表に示すように、アルカリ処理を施さない他は、上記実施例I、IIと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下それぞれ(Y<sub>1</sub>)電池、(Y<sub>2</sub>)電池と称する。

第2表

	電池	酸	pH	アルカリ処理	電池重量減少(g)
実施例I	B <sub>1</sub>	硝酸	3	有	0.32
実施例II	B <sub>2</sub>	硫酸	3	有	0.36
比較例I	Y <sub>1</sub>	硝酸	3	無	0.44
比較例II	Y <sub>2</sub>	硫酸	3	無	0.48

##### 〔実験〕

上記本発明の処理を施した水素吸蔵合金を用いた(B<sub>1</sub>)電池、(B<sub>2</sub>)電池と、アルカリ処理を施していない水素吸蔵合金を用いた(Y<sub>1</sub>)電池、(Y<sub>2</sub>)電池とにおける電池重量減少量を調

12

第1実施例に示す塩酸、リン酸、フッ酸、或いは第1実施例には示さないが同様の効果があることを確認しているホウ酸等の無機酸又は無機塩(強酸の塩)である方が好ましい。

また、上記両実施例の結果より、酸性水溶液のpHとしては1～6の範囲が良い。

更に、アルカリ水溶液としては、平易に取扱いできるpH=8～16程度のものが良い。また、アルカリ水溶液としては、電池の電解液として一般に用いられる水酸化カリウムを主体とする水溶液が望ましい。

加えて、水素吸蔵合金としては上記実施例に示すものに限定するものではなく、全ての組成の合金に本発明を適用しうることは勿論である。

#### 発明の効果

以上説明したように本発明によれば、水素吸蔵合金粉体を酸処理することにより、粉砕時に合金表面は生成した緻密な酸化膜が除去される。したがって、このような粉体で電極を構成すれば、初期活性化を十分に図ることができると共に、粒子

14

間の接触抵抗が低減され且つ電極の電気伝導性が向上するので、急速充電時の充放電効率を向上させることができる。

また、酸処理終了後にアルカリ処理を行って陰イオンを除去しているが、これに伴って合金の表面にはポーラスな水酸化物の皮膜が生成する。したがって、その後合金が空気に曝されても、合金表面に緻密な酸化物皮膜が生成されることはなく、生産性の向上を図ることが可能となる。

加えて、両処理は不活性雰囲気で行う必要がないので、この点からも生産性の向上を図ることができるという効果を奏する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の処理を施した水素吸蔵合金を用いた(A<sub>1</sub>)電池と、酸及びアルカリ処理を施していない水素吸蔵合金を用いた(X<sub>1</sub>)電池とにおける、サイクル数と電池容量及び電池重量減少との関係を示すグラフである。

